

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-327950
 (43)Date of publication of application : 28.11.2000

(51)Int.CI.

C09D 4/00

(21)Application number : 11-135627

(71)Applicant : DAICEL CHEM IND LTD

(22)Date of filing : 17.05.1999

(72)Inventor : FUJIWA TAKAAKI

MAEDA SHIGEHIRO

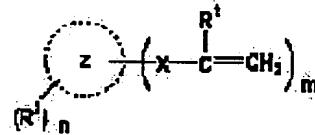
(54) COATING COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject composition having high adhesivity, extremely improved surface hardness and resistance to scuffing and excellent light transmission and water resistance useful as a coating agent for an optical material by making the composition include a specific polymerizable monomer.

SOLUTION: This coating composition comprises a polymerizable monomer of the formula (R¹ is H or methyl; R² is a polar group; m and n are each ≥1; X is a bonding group constituted of an ester bond or an amide bond; ring Z is a polycyclic alicyclic hydrocarbon ring) such as 1-hydroxy-3-(meth) acryloyloxyadamantane.

The coating composition preferably contains another polymerizable component [e.g. a polyester (meth) acrylate, etc.], and has preferably 5-100 wt.% content of the polymerizable monomer of the formula based on the whole polymerizable components.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C) 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-327950

(P2000-327950A)

(43)公開日 平成12年11月28日 (2000.11.28)

(51) Int.Cl.
C 0 9 D 4/00

識別記号

F I
C 0 9 D 4/00

テマコード*(参考)
4 J 0 3 8

審査請求 未請求 請求項の数 7 O.L (全 10 頁)

(21)出願番号 特願平11-135627

(22)出願日 平成11年5月17日 (1999.5.17)

(71)出願人 000002901
ダイセル化学工業株式会社
大阪府堺市鉄砲町1番地

(72)発明者 藤輪 高明
兵庫県姫路市田寺2-4-24

(72)発明者 前田 繁宏
千葉県船橋市本中山4-8-2-307

(74)代理人 100090686
弁理士 鍋田 充生

最終頁に続く

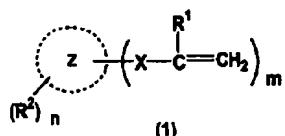
(54)【発明の名称】 コーティング組成物

(57)【要約】

【課題】 密着性及び表面硬度を改善でき、耐水性、耐薬品性、光透過性に優れたコーティング組成物を提供する。

【解決手段】 コーティング組成物は、下記式(1)で表される重合性単量体で構成されている。

【化1】



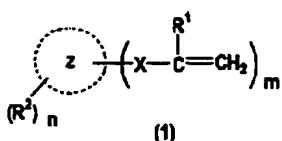
性単量体、多官能性単量体などを含んでいてもよい。

(式中、R¹は水素原子又はメチル基、R²は極性基を示し、nは1以上の整数、mは1以上の整数を示す。R²はnによって異なっていてもよい。Xはエステル結合又はアミド結合で構成された連結基、環Zは多環式脂環族炭化水素環を示す。) 環Zはアダマンタン環であってもよい。さらに、光重合性オリゴマー(例えば、ポリエステル(メタ)アクリレート、エポキシ(メタ)アクリレート及びポリウレタン(メタ)アクリレート)、単官能

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記式(1)

【化1】



(式中、R¹は水素原子又はメチル基、R²は極性基を示し、nは1以上の整数、mは1以上の整数を示す。R²はnによって異なっていてもよい。Xはエステル結合又はアミド結合で構成された連結基、環Zは多環式脂環族炭化水素環を示す。)で表される重合性単量体を含むコーティング組成物。

【請求項2】 極性基が、ハロゲン原子、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、シクロアルキルオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アラルキルオキシカルボニル基、ヒドロキシル基、ヒドロキシメチル基、カルボキシル基、オキソ基、ニトロ基、アミノ基、N-置換アミノ基、ニトリル基、カルバモイル基及びN-置換カルバモイル基から選択された少なくとも1種の極性基である請求項1記載のコーティング組成物。

【請求項3】 さらに、光重合性オリゴマー、単官能性単量体及び多官能性単量体から選択された少なくとも1種を含む請求項1記載のコーティング組成物。

【請求項4】 光重合性オリゴマーが、ポリエステル(メタ)アクリレート、エポキシ(メタ)アクリレート及びポリウレタン(メタ)アクリレートから選択された少なくとも1種である請求項3記載のコーティング組成物。

【請求項5】 重合性成分全体に対して、式(1)で表される重合性単量体の含有量が、1~50重量%である請求項1記載のコーティング組成物。

【請求項6】 環Zがアダマンタン骨格を有する請求項1記載のコーティング組成物。

【請求項7】 さらに光重合開始剤を含む請求項1記載のコーティング組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、密着性及び表面硬度に優れ、光学材料のコーティング剤として有用なコーティング組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 プラスチックは、軽量、易加工性、耐衝撃性などに優れているため、種々の用途に用いられている。特に、メタクリル樹脂やポリカーボネート樹脂などは、ガラスに代わる透明プラスチックとして有用である。しかし、これらのプラスチックは、ガラスに比べて、表面硬度、耐摩耗性、耐擦傷性、耐水性に劣り、表面が傷付きやすい。また、光学材料として使用する場合

には、高い透明性なども要求される。

【0003】 近年、これらプラスチックの欠点を改善するため、プラスチック表面をコーティングする方法が提案されている。例えば、無機粒子(シリカ微粒子など)を含むハードコート層を、プラスチック表面に形成させ、表面硬度、耐水性などを向上させる方法が提案されているが、硬度などが未だ十分でない。

【0004】 特開昭63-168419号公報には、多官能アクリレートと二官能アクリレートの混合物に、光安定剤、酸化防止剤を含有するコーティング組成物が提案されている。この文献には、前記コーティング組成物が、表面硬度を改善できることが記載されている。

【0005】 さらに、特開平5-78598号公報には、多官能アクリレート、单官能アクリレート、多官能メタアクリレート及び单官能メタアクリレートから選択された少なくとも1種の(メタ)アクリレートモノマーを含有するプラスチック用コーティング組成物が開示されている。この文献には、(メタ)アクリレートモノマーとして、アダマンタン骨格を有する重合性モノマーを使用してもよいことが記載されている。さらに、前記コーティング組成物が、表面硬度、耐水性、透明性、耐アルコール性、密着性などのバランスのとれた塗膜を形成できることが記載されている。

【0006】 しかし、これらの方法では、表面硬度や耐擦傷性はある程度改善されるものの、硬度が増加するにつれて、プラスチックとの密着性が低下する。従って、表面硬度と密着性とを両立できない。さらに、従来の方法で形成されたコーティング層は、光透過性(透明性)、耐水性などが未だ十分でなく、光学材料のコーティング剤として使用することができない。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 従って、本発明の目的は、高い密着性を有するとともに、表面硬度及び耐擦傷性を大きく改善できるコーティング組成物(ハードコート用樹脂組成物)を提供することにある。

【0008】 本発明の他の目的は、上記性能を満たすとともに、光透過性、耐水性にも優れ、光学材料のコーティング剤として有用なコーティング組成物(ハードコート用樹脂組成物)を提供することにある。

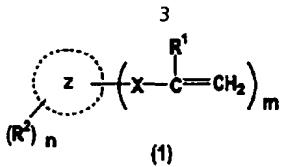
【0009】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、前記課題を達成するため鋭意検討した結果、特定の重合性単量体を使用すると、高い表面硬度と密着性とを両立でき、耐水性、光透過性に優れたコーティング組成物を得ることができるを見いだし、本発明を完成した。

【0010】 すなわち、本発明のコーティング組成物は、下記式(1)で表される重合性単量体で構成できる。

【0011】

【化2】



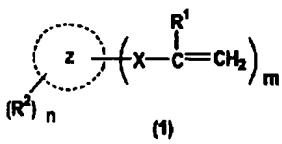
【0012】(式中、R¹は水素原子又はメチル基、R²は極性基を示し、nは1以上の整数、mは1以上の整数を示す。R²はnによって異なっていてもよい。Xはエステル結合又はアミド結合で構成された連結基、環Zは多環式脂環族炭化水素環を示す。)さらに、光重合性オリゴマー(例えば、ポリエステル(メタ)アクリレート、エポキシ(メタ)アクリレート、ポリウレタン(メタ)アクリレート)、単官能性単量体、多官能性単量体などを含んでいてもよい。重合性成分全体に対して、式(1)で表される重合性単量体1~50重量%程度である。また、環Zはアダマンタン骨格を有していてもよい。

【0013】

【発明の実施の形態】[重合性単量体]本発明では、重合性単量体として、下記式(1)で表される重合性単量体を用いる。

【0014】

【化3】



【0015】(式中、R¹は水素原子又はメチル基、R²は極性基を示し、nは1以上の整数、mは1以上の整数を示す。R²はnによって異なっていてもよい。Xはエステル結合又はアミド結合で構成された連結基、環Zは多環式脂環族炭化水素環を示す。)

環Zには、種々の脂環族炭化水素環、例えば、多環式炭化水素環(スピロ炭化水素環、環集合炭化水素環、縮合環式炭化水素環や架橋環式炭化水素環)が含まれる。スピロ炭化水素環には、例えば、スピロ[4.4]ノナン、スピロ[4.5]デカン、スピロビシクロヘキサンなどのC_{8~16}炭化水素環などが含まれる。環集合炭化水素環としては、例えば、ビシクロヘキサン、ビバーヒドロナフタレン環などのC_{8~11}、シクロアルカン環を有する炭化水素環が例示でき、縮合環式炭化水素環には、例えば、バーヒドロナフタレン環(デカリン環)、バーヒドロアントラセン環、バーヒドロフェナントレン環、バーヒドロアセナフテン環、バーヒドロフルオレン環、バーヒドロインデン環、バーヒドロフェナレン環などの5~8員シクロアルカン環が縮合した縮合環が例示できる。

【0016】好ましい環Zは架橋環式炭化水素環であり、架橋環式炭化水素環には、例えば、ビナン、ポルナン、ノルビナン、ノルボルナンなどの2環式炭化水素

10

20

30

40

50

類: ホモブレダン、アダマンタン、トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン、トリシクロ[4.3.1.1^{2,5}]ウンデカンなどの3環式炭化水素類; テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカン、バーヒドロ-1,4-メタノ-5,8-メタノナフタレンなどの4環式炭化水素類など]、ジエン類の二量体の水素添加物[例えば、シクロペンタジエン、シクロヘキサジエン、シクロヘプタジエンなどのシクロアルカジエンの二量体の水素添加物(例えば、バーヒドロ-4,7-メタノインデンなど)、ブタジエンの二量体(ビニルシクロヘキセン)やその水素添加物、ブタジエンとシクロペンタジエンとの二量体(ビニルノルボルネン)やその水素添加物など]などが含まれる。好ましい架橋環式炭化水素環は、通常、ポルナン、ノルボルナンやアダマンタン骨格を有している。特に好ましい架橋環式炭化水素環は、アダマンタン骨格を有する。

【0017】これらの環Z(多環式脂環族炭化水素環)は極性基R²を有する。極性基R²には、ハロゲン原子(フッ素、塩素、臭素およびヨウ素原子)、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、シクロアルキルオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アラルキルオキシカルボニル基、ヒドロキシル基、ヒドロキシメチル基、カルボキシル基、オキソ基、ニトロ基、アミノ基、N-置換アミノ基(N-アルキル置換アミノ基など)、ニトリル基、カルバモイル基又はN-置換カルバモイル基(N-C_{1~4}アルキルカルバモイル基など)などが含まれる。

【0018】アルコキシ基には、例えば、メトキシ、エトキシ、t-ブトキシ基などのC_{1~4}アルコキシ基などが含まれる。

【0019】アルコキシカルボニル基には、例えば、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、ブトキシカルボニル、t-ブトキシカルボニル基などのC_{1~4}アルコキシカルボニル基などが含まれる。シクロアルキルオキシカルボニル基には、例えば、シクロブチルオキシカルボニル、シクロヘキシルオキシカルボニル基などのC_{3~11}シクロアルキルオキシカルボニル基などが含まれる。アリールオキシカルボニル基には、フェノキシカルボニル基などが含まれる。アラルキルオキシカルボニル基には、例えば、ベンジルオキシカルボニル基などが含まれる。

【0020】好ましい極性基R²には、例えば、ヒドロキシル基、アルコキシ基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、ヒドロキシメチル基などが含まれる。特に、極性基R²は、ヒドロキシル基、カルボキシル基、ヒドロキシメチル基であるのが好ましい。

【0021】前記式(1)において、nは1以上(例えば、1~10)、好ましくは1~5、さらに好ましくは1~3の整数を示し、R²はnによって異なっていてもよい。例えば、nが2である場合、R²はヒドロキシ

基とカルボキシル基との組合せであってもよい。また、環Z（例えば、アダマンタン）の極性基は、環Zの適当な位置（例えば、アダマンタン骨格の1, 2, 3, 4, 5, 7-位など）に置換していてもよい。R²がオキソ基の場合、結合する炭素は3級炭素ではない。

【0022】前記式（1）において、mは1以上（例えば、1~6）、好ましくは1~3の整数を示し、環Zには、ビニル基などの重合性不飽和基が1つ以上結合していてもよい。また、環Zは、他の置換基、例えば、アルキル基（メチル、エチル、プロピル、ブチル、s-ブチル、t-ブチル基などのC₁₋₄アルキル基、好ましくはC₁₋₄アルキル基など）などを有していてもよい。

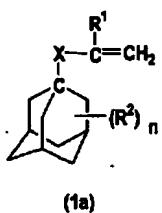
【0023】Xは、環Zと重合性不飽和基（特に、ビニル基）とを連結するための連結基であり、エステル結合（-C(=O)O-、-OC(=O)-）又はアミド結合（-NHCO-、-CONH-）（左端を環Zと結合する部位とする）で構成されている。連結基はエステル結合を含む基（例えば、-CH₂C(=O)O-、-OC(=O)CH₂-）やアミド結合を含む基であってもよい。Xは、通常エステル結合で構成されている。

【0024】重合性不飽和基を有する連結基Xの代表的な例としては、例えば、（メタ）アクリロイルオキシ基、（メタ）アクリロイルオキシメチル基、（メタ）アクリロイルアミノ基、（メタ）アクリロイルオキシーC₂₋₁₀アルキルオキシカルボニル基、アリルオキシカルボニル基、アリルアミノカルボニル基などが例示できる。

【0025】前記式（1）で表される代表的な化合物には、下記式（1a）

【0026】

【化4】



【0027】（式中、R¹、R²、X及びnは前記に同じ。R²はnによって異なっていてもよい。）で表される化合物が含まれる。式（1a）において、R²は、通常、ヒドロキシル基、ヒドロキシメチル基、カルボキシル基である。

【0028】本発明に使用される重合性単量体としては、例えば、1-ヒドロキシ-3-（メタ）アクリロイルオキシアダマンタン、1-ヒドロキシ-5-（メタ）アクリロイルオキシアダマンタン、1, 5-ジヒドロキシ-3-（メタ）アクリロイルオキシアダマンタン、1-ヒドロキシ-3, 5-ビス【（メタ）アクリロイルオキシ】アダマンタンなどのヒドロキシル基含有重合性アダマンタン誘導体；1-カルボキシ-3-（メタ）ア

リロイルオキシアダマンタン、1-カルボキシ-5-（メタ）アクリロイルオキシアダマンタン、1-（メタ）アクリロイルオキシ-3-メトキシカルボニルアダマンタン、1-（メタ）アクリロイルオキシ-3, 7-ジメチルカルボニルアダマンタン、1-カルボキシ-3, 5-ビス【（メタ）アクリロイルオキシ】アダマンタン、1-（メタ）アクリロイルオキシ-3-（N, N-ジメチルカルバモイル）アダマンタンなどのカルボキシル基又はその誘導体含有重合性アダマンタン誘導体；1-（メタ）アクリロイルオキシ-3-ヒドロキシ-7-カルボキシアダマンタン、1-ヒドロキシ-5-カルボキシ-3, 7-ビス【（メタ）アクリロイルオキシ】アダマンタンなどのヒドロキシル基及びカルボキシル基含有重合性アダマンタン；1-（メタ）アクリロイルオキシ-3-ニトロアダマンタン、1, 3-ビス【（メタ）アクリロイルオキシ】-5-ニトロアダマンタンなどのニトロ基含有重合性アダマンタン誘導体；1-ヒドロキシメチル-3-（メタ）アクリロイルオキシアダマンタンなどのヒドロキシメチル基含有アダマンタン誘導体；1-アセチルアミノ-3-（メタ）アクリロイルオキシアダマンタン、1-（メタ）アクリロイルオキシ-3-メトキシカルボニルアミノアダマンタンなどのアミノ基またはN-置換アミノ基含有重合性アダマンタン誘導体などが例示できる。

【0029】これらの単量体は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

【0030】本発明のコーティング組成物（例えば、ハードコート用樹脂組成物）は、少なくとも式（1）で表される重合性単量体を重合性成分として含んでいればよく、コーティング層（ハードコート層）の特性を向上させるために、他の重合性成分（光重合性オリゴマー、单官能性単量体及び多官能性単量体から選択された少なくとも1種の重合性成分）を含んでいてもよい。

【0031】【光重合性オリゴマー】光重合性オリゴマーとしては、例えば、ポリエステル（メタ）アクリレート、エポキシ（メタ）アクリレート、ポリウレタン（メタ）アクリレート、シリコーン（メタ）アクリレート、メラミン（メタ）アクリレートなどのベース樹脂が挙げられる。これらの光重合性オリゴマーは、単独で又は2種以上組み合わせて使用できる。好ましい光重合性オリゴマーは、ポリエステル（メタ）アクリレート、エポキシ（メタ）アクリレート、ポリウレタン（メタ）アクリレートである。

【0032】（ポリエステル（メタ）アクリレート）ポリエステル（メタ）アクリレートとしては、多価カルボン酸成分と、ポリオール成分と、カルボキシル基又はヒドロキシル基に対する反応性基（例えば、ヒドロキシル基、カルボキシル基、エポキシ基など）を有する（メタ）アクリレートとの反応により得ることができる。なお、ポリエステル（メタ）アクリレートは、少なくとも

1つ(例えば1~6)の(メタ)アクリロイル基を有していればよい。

【0033】多価カルボン酸成分には、多価カルボン酸及びその誘導体、例えば、脂肪族飽和多価カルボン酸類(例えば、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ビメリン酸、スペリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、又はこれらの誘導体など)、脂肪族不飽和多価カルボン酸類(例えば、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、無水イタコン酸、シトラコン酸、無水シトラコン酸、メサコン酸、又はこれらの誘導体など)などの脂肪族多価カルボン酸類、芳香族多価カルボン酸類(例えば、フタル酸、無水フタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、又はこれらの誘導体など)などが含まれる。これらの多価カルボン酸成分は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。なお、カルボン酸の誘導体には、酸無水物、エステルなどが含まれる。

【0034】ポリオール成分には、多価アルコール、例えば、ジオール(例えば、エチレンギリコール、プロピレンギリコール、トリメチレンギリコール、テトラメチレンギリコール、1,3-ブタンジオール、2,2-ジメチル-1,3-ブロバンジオール、1,6-ヘキサンジオール、シクロヘキサンジメタノールなどのC₂₋₁₀アルキレンギリコールなど、ポリエチレンギリコール、ポリプロピレンギリコール、ポリオキシテトラメチレンギリコールなどのポリオキシC₂₋₄アルキレンギリコール)；ポリオール(例えば、グリセリン、ジグリセリン、ポリグリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ビスフェノールAのアルキレンオキサイド付加体など)が含まれる。これらのポリオール成分は単独で又は二種以上組合せて使用してもよい。

【0035】なお、ジカルボン酸とジオールとの反応により生成するポリエステルは、直鎖状であってもよく、3以上のカルボキシル基を有する多価カルボン酸及び/又は3以上のヒドロキシル基を有するポリオールにより、分岐構造を有していてもよい。

【0036】反応性基を有する(メタ)アクリレートとしては、ヒドロキシル基、カルボキシル基に対して反応性を有する反応性基を有する(メタ)アクリレート、例えば、カルボキシル基含有(メタ)アクリレート；ヒドロキシル基含有(メタ)アクリレート；グリシジル基又はエポキシ基含有化合物(グリシジル(メタ)アクリレートなど)；イソシアネート基を有する(メタ)アクリル化合物などが例示できる。

【0037】カルボキシル基含有(メタ)アクリレートとしては、(メタ)アクリル酸又はその低級アルキルエステル(例えば、メチルエステル、エチルエステルなど)などが挙げられる。

【0038】ヒドロキシル基含有(メタ)アクリレート

としては、ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート類[例えば、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、3-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、ベンタンジオールモノ(メタ)アクリレートなどのヒドロキシC₂₋₁₀アルキル(メタ)アクリレート；3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレートなどのハロゲン含有ヒドロキシC₂₋₆アルキル(メタ)アクリレート；ポリエチレンギリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリプロピレンギリコールモノ(メタ)アクリレートなどのポリアルキレンギリコールモノ(メタ)アクリレート；2-ヒドロキシ-3-フェニルオキシプロピル(メタ)アクリレート；2-ヒドロキシアルキル(メタ)アクリロイルフォスフェート；トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート；ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレートなどが挙げられる。

【0039】ポリエステル(メタ)アクリレートオリゴマーの重量平均分子量は、300~20000、好ましくは500~10000程度である。

【0040】(エポキシ(メタ)アクリレート)エポキシ(メタ)アクリレートは、エポキシ樹脂と、カルボキシル基含有(メタ)アクリレート[(メタ)アクリル酸]とを反応させることにより得ることができる。

【0041】エポキシ樹脂としては、例えば、ビスフェノール型エポキシ樹脂などのグリシジルエーテル型エポキシ樹脂(例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールAD型エポキシ樹脂など)、グリシジルエステル型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂(例えば、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂など)などが例示できる。また、エポキシ樹脂には、分子量の大きなエポキシ樹脂(フェノキシ樹脂)も含まれる。

【0042】エポキシ(メタ)アクリレートオリゴマーの重量平均分子量は、200~20000、好ましくは300~10000程度である。

【0043】(ポリウレタン(メタ)アクリレート)ポリウレタン(メタ)アクリレートは、ポリオール成分と、ポリイソシアネートと、ヒドロキシル基含有(メタ)アクリレートとを反応させることにより得ることができる。

【0044】ポリオール成分としては、前記に例示したポリオール成分の他、ポリエステルジオール、ポリエーテルジオール(例えば、ポリオキシテトラメチレンギリコールなど)、ポリカーボネートジオールなどが使用できる。

【0045】ポリイソシアネート成分としては、例えば、トリエンジイソシアネート、フェニレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、テトラメチルキ

シレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、トリジンジイソシアネート〔ビス(4-イソシアネート-3-メチルフェニル)メタン〕、トリフェニルメタントリイソシアネート、1, 5-ナフタレンジイソシアネートなどの芳香族ジイソシアネート；1, 4-テトラメチレンジイソシアネート、1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、1, 10-デカメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、1, 3, 6-ヘキサメチレントリイソシアネートなどの脂肪族ジイソシアネート；イソホロンジイソシアネート、水素添加キシリレンジイソシアネート、水素添加ジフェニルメタンジイソシアネートなどの脂環族ジイソシアネート；ポリイソシアネートの変性体などが例示される。ポリイソシアネートの変性体には、例えば、多価アルコールに対してポリイソシアネートが付加したアダクト体、二量体、イソシアヌレート環を有する三量体、アロハネート変性体、ウレア変性ポリイソシアネート、ピュレット変性ポリイソシアネートなどが含まれる。前記アダクト体における多価アルコールには、3以上のヒドロキシル基を有する低分子量ポリオール、例えば、グリセリン、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタンなどのトリオール、ベンタエリスリトールなどテトラオールなどが含まれる。

【0046】ヒドロキシル基含有(メタ)アクリレートとしては、前述の化合物(例えば、ヒドロキシC₁₋₁₀アルキル(メタ)アクリレートなど)が使用できる。

【0047】ポリウレタン(メタ)アクリレートオリゴマーの重量平均分子量は、300～50000、好ましくは500～30000程度である。

【0048】これらの光重合性オリゴマーは、単独で又は2種以上組み合わせて使用してもよい。

【0049】〔単官能性单量体〕単官能性单量体としては、N-ビニルビロリドンなどの窒素含有ビニル单量体；酢酸ビニルなどのビニルエステル；アルキル(メタ)アクリレート[例えば、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、n-ヘキシル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレートなどのC₁₋₁₆アルキル(メタ)アクリレート]、グリシジル(メタ)アクリレート、カルビトール(メタ)アクリレート、ジアルキルアミノエチル(メタ)アクリレート[例えば、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレートなど]、アルコキシ(ポリ)アルキレングリコール(メタ)アクリレート[例えば、メトキシエチレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、ブトキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレートなど]、アルキルフェノキシエチル(メタ)アクリレート[例えば、ノニルフェノキシエチル(メタ)アクリレートなど]、

10 フェノキシ(ポリ)アルキレングリコール(メタ)アクリレート[例えば、フェノキシエチル(メタ)アクリレート、フェノキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレートなど]、アラルキル(メタ)アクリレート[例えば、ベンジル(メタ)アクリレートなど]、ハロゲン含有(メタ)アクリレート[例えば、トリフルオロエチル(メタ)アクリレート、バーフルオロオクチルエチル(メタ)アクリレートなど]、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレートなどが挙げられる。これらの単官能性单量体は、単独で又は2種以上組み合わせて使用してもよい。

【0050】〔多官能性单量体〕多官能性单量体としては、多官能(メタ)アクリレート、例えば、2官能(メタ)アクリレート[例えば、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、1, 3-ブチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1, 4-ブチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ベンタタンジオールジ(メタ)アクリレートなどの(ポリオキシ)C₂₋₂₀アルキレングリコールジ(メタ)アクリレート；ビスオキシエチレン化ビスフェノールAジ(メタ)アクリレート、ビスオキシプロピレン化ビスフェノールAジ(メタ)アクリレート、グリセリンジ(メタ)アクリレート]、3官能(メタ)アクリレート[例えば、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、テトラメチロールメタントリ(メタ)アクリレート、ベンタエリスリロールトリ(メタ)アクリレート]、4官能(メタ)アクリレート[例えば、テトラメチロールメタンテトラ(メタ)アクリレート]、6官能(メタ)アクリレート[例えば、ジベンタエリスリロールヘキサ(メタ)アクリレート]などが挙げられる。これらの多官能性单量体は、単独で又は2種以上組み合わせて使用してもよい。なお、単官能又は多官能性单量体としては、前述のヒドロキシル基又はカルボキシル基含有(メタ)アクリレートを使用してもよい。

【0051】本発明のコーティング組成物において、前記式(1)で表される重合性单量体の含有量は、重合性成分全体に対して、5～100重量%、好ましくは10～60重量%、さらに好ましくは15～30重量%程度であり、通常、1～50重量%（特に、5～40重量%）程度である。なお、各重合性成分の割合は、光重合性オリゴマー100重量部に対して、式(1)の重合性单量体1～100重量部、好ましくは5～70重量部、

さらに好ましくは10～50重量部程度、单官能性单量体1～100重量部、好ましくは5～70重量部、さらに好ましくは10～50重量部程度、多官能性单量体1～100重量部、好ましくは1～50重量部、さらに好ましくは1～30重量部程度の範囲から選択してもよい。

【0052】[光重合性開始剤] 本発明のコーティング組成物は、必要に応じて、光重合開始剤（芳香族ケトン類、モルフォリン系重合開始剤、ホスフィン系重合開始剤など）、ラジカル重合開始剤（例えば、過酸化ベンゾイル、過酸化ジ-*t*-ブチルなどの過酸化物、アゾビスイソブチロニトリルなどのアゾ系化合物など）を含有してもよい。

【0053】芳香族ケトン類としては、アセトフェノン又はプロピオフェノン系重合開始剤、例えば、アセトフェノンジエチルケタール、ジエトキシアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オノン、ベンジルメチルケタール（例えば、チバガイギー社製：イルガキュア651）、1-ヒドロキシ-シクロヘキシル-フェニルケトン（例えば、チバガイギー社製：イルガキュア184）、1-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)-フェニル]-2-ヒドロキシ-2-メチル-1-プロパン-1-オノン；ベンゾフェノン系重合開始剤、例えば、ベンゾフェノン、4-フェニルベンゾフェノンなど；ベンゾイン系重合開始剤、例えば、ベンゾイン、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテルなど；チオキサントン系重合開始剤、例えば、イソプロビルチオキサントン、ジエチルチオキサントンなど；2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オノン、ベンジルなどが挙げられる。

【0054】モルフォリン系重合開始剤には、2-メチル-2-モルホリノ（4-チオメチルフェニル）プロパン-1-オノン（例えば、チバガイギー社製：イルガキュア907）や2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルホリノフェニル)-ブタン（例えば、チバガイギー社製：イルガキュア369）などが含まれる。

【0055】ホスフィン系重合開始剤には、2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド、ビス-(2,6-ジメトキシベンゾイル)-2,4,4-トリメチルベンチルホスフィンオキサイド/2-ヒドロキシ-2-メチルフェニルプロパン-1-オノン=25/75(重量%)などが含まれる。

【0056】スルフィド系重合開始剤としては、テトラメチルチラムモノスルフィド、ジフェニルジスルフィドなどが挙げられる。

【0057】これら重合開始剤は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

【0058】重合開始剤の使用量は、前述の重合性成分100重量部に対して、例えば、0.1～10重量部程度、好ましくは0.5～5重量部程度、さらに好ましくは1～5重量部程度（例えば、2～3重量部程度）である。

【0059】[光重合促進剤] また、光重合開始剤は、光重合促進剤と組み合わせて用いてもよい。光重合促進剤としては、例えば、トリエチルアミン、N,N-ジメチルシクロヘキシルアミン、N,N,N',N'-テトラメチルエチレンジアミン、ジアザビシクロ[2.2.2]-オクタン(DABCO)などの第3級脂肪族アミン類；p-ジメチルアミノ安息香酸、p-ジメチル安息香酸エステル(p-ジメチルアミノ安息香酸エチルなど)などの第3級芳香族アミン；トリフェニルホスフィン、トリアルキルホスフィンなどのホスフィン系重合促進剤が挙げられる。

【0060】光重合促進剤の割合は、光重合開始剤100重量部に対して、例えば、10～300重量部程度、好ましくは50～200重量部程度である。

【0061】[希釈剤] 本発明では、非反応性の希釈剤を用いてもよい。非反応性希釈剤は、前記重合性单量体などを溶解又は分散可能である限り特に限定されず、種々の有機溶媒、例えば、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類、メタノール、エタノールなどのアルコール類、酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル類、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサンなどのケトン類、塩化メチレンなどのハログン化炭化水素類、ジエチルエーテル、メチル-*t*-ブチルエーテルなどのエーテル類などが使用できる。非反応性希釈剤は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

【0062】[添加剤] 本発明のコーティング組成物は、必要により種々の添加剤（例えば、重合禁止剤、消泡剤、塗布性改良剤、増粘剤、滑剤、安定剤（酸化防止剤、紫外線吸収剤、熱安定剤など）、帯電防止剤、顔料や充填剤、アンチブロッキング剤など）を含んでいてよい。帯電防止剤としては、陽イオン系帯電防止剤、陰イオン系帯電防止剤、非イオン系帯電防止剤、両性活性剤などが例示できる。

【0063】本発明のコーティング組成物は、慣用の方法（例えば、光重合、熱重合、ラジカル重合、特に光重合）により重合できるので、種々の方法でコーティング層（ハードコート層）を形成できる。例えば、プラスチック面（例えば、ポリカルボネート板やポリアリレート板）に、本発明のコーティング組成物を塗布（又は流延、散布、浸漬）した後で、光照射することによりハードコート層を形成できる。

【0064】塗布又は流延法は、例えば、ロールコーティー、エヤナイフコーティー、ブレードコーティー、ロッドコーティー、バーコーター、コンマコーティー、グラビアコーティー、シルクスクリーンコーティーなどにより基材に流延ま

たは塗布される。また、スプレーコーティングにより基材上に散布してもよい。コーティング組成物の塗布量は、塗布面 1m^2 当たり、非揮発成分換算で、例えば、 $1\sim 1,000\text{g/m}^2$ 程度、好ましくは $10\sim 500\text{g/m}^2$ 程度、さらに好ましくは $50\sim 250\text{g/m}^2$ 程度である。

【0065】コーティング組成物の光硬化は、光(紫外線など)を照射することにより行うことができる。

【0066】硬化膜(樹脂膜)の厚みは、例えば、 $0.1\mu\text{m}\sim 10\text{mm}$ 程度、好ましくは $0.5\mu\text{m}\sim 5\text{mm}$ 、さらに好ましくは $1\mu\text{m}\sim 1\text{mm}$ 程度である。なお、硬化した樹脂膜はフィルム状又はシート状であってもよい。

【0067】本発明のコーティング組成物は、密着性に優れるとともに、表面硬度及び耐擦傷性を大きく改善できる。さらに、耐水性、光透過性にも優れるので、種々の用途(特に光学材料のコーティング)に有用である。

また、特定の重合性単量体を使用することにより、さら*

*に帯電防止性も改善できる。

【0068】

【発明の効果】本発明では、特定の重合性単量体を使用するので、高い表面硬度と密着性とを両立できる。さらに、耐水性、及び光透過性にも優れており、光学材料のコーティング剤としても有用である。

【0069】

【実施例】以下、本発明を実施例および比較例を挙げて説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものでない。

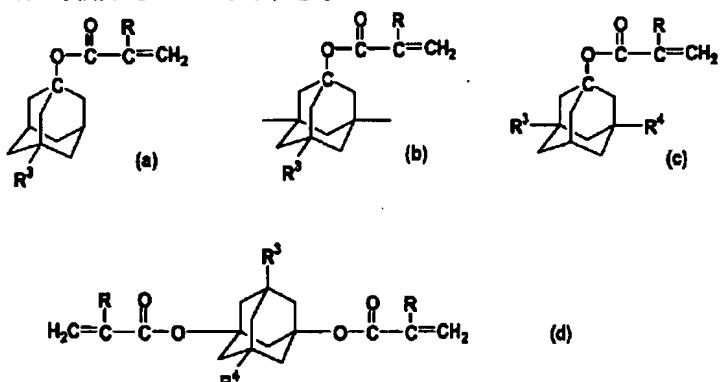
【0070】実施例1～7及び比較例1、2

実施例及び比較例では、下記の重合性単量体、光重合性オリゴマー、単官能又は多官能性単量体を使用した。

【0071】【重合性単量体】実施例1～7では、下記式(a)～(d)で表される重合性単量体を使用した。

【0072】

【化5】



【0073】比較例1では、アダマンチルアクリレート、比較例2では、ジメチルアダマンチルアクリレートを使用した。

【0074】【光重合性オリゴマー】

・3官能特殊アクリレート樹脂(アロニックスM315、東亜合成(株)製;ポリエステルポリアクリレート)

・6官能特殊アクリレート樹脂(アロニックスM400、東亜合成(株)製;ポリエステルポリアクリレート)

【単官能性単量体】

・カルビトールアクリレート

【多官能性単量体】

・ペンタエリスリトールトリアクリレート

【光重合開始剤】

・イルガキュア#184(チバガイギー社製)

上記成分を表1に示す割合(重量基準)で混合し、樹脂組成物を調製し、厚み 1mm の各板に膜厚 $3\mu\text{m}$ になるように浸漬塗布した後、高圧水銀灯(80W/cm)を用いて硬化させた。そして、下記の試験により塗膜の性能を評

価した。

【0075】【密着性試験】厚さ 1mm のポリカーボネート板、およびポリアリレート板に膜厚が $3\mu\text{m}$ になるように浸漬塗布した後、硬化させた塗膜を 100 個の基盤目状に切断後、セロテープで剥離を行って残存率を測定した。全く剥離しない場合を 100 、全て剥離した場合を 0 として評価した。

【0076】【鉛筆硬度試験】JIS K-5400に準拠して行った。

40 【0077】【耐擦傷性試験】塗膜表面を金たわしで擦った時の傷のつきかたを、下記の基準で評価した。

【0078】

○: ほとんど傷がつかない

△: 少し傷がつく

×: 多くの傷がつく

【耐水性試験】厚さ 2mm のポリアリレート板に膜厚が $3\mu\text{m}$ になるように浸漬塗布し、硬化させた塗膜を 25°C の水に 24 時間浸漬したときの重量変化(%)を調べた。

50 【0079】【全光線透過率】厚さ 3mm のポリカーボネート板に膜厚が $3\mu\text{m}$ になるように浸漬塗布し、硬化さ

せた塗膜をASTM D 1003に準じて光線透過率(%)を
測定した。
【0080】結果を表1に示す。

*

*【0081】
【表1】

表1

	実施例						比較例
	1	2	3	4	5	6	
アセトアルデヒド	30	25	25	30	27	25	30
アセトアルデヒド	12	10	12	10	12	15	12
ベンジルアルコール	20	23	20	20	20	17	20
カーボンマスカルボン	12	15	13	12	11	16	13
1M+2.7%184	6	7	5	8	7	10	10
式(a) R=H R ³ =COOH	20						
R=CH ₃	R ² =COOH	20					
R=CH ₃	R ³ =OH		25				
式(b) R=CH ₃	R ³ =COOH			20			
式(c) R=CH ₃	R ³ =OH	R ⁴ =COOH			20		
式(d) R=H	R ³ =OH	R ⁴ =COOH				15	
R=CH ₃	R ³ =OH	R ⁴ =COOH					20
74%マスカルボン							20
74%マスカルボン							
密着性	PC	100	100	100	100	100	90
(X/100)	PAR	100	100	100	100	100	90
鉛筆硬度		H	H	H	H	H	H
耐擦傷性		○	○	○	○	○	○
耐水性(%)	0.07	0.06	0.06	0.06	0.06	0.05	0.07
全光透過率(%)	90	91	90	91	91	91	90

【0082】表1から明らかなように、本発明の組成物
は、密着性、表面硬度、耐擦傷性、耐水性、光透過性に
優れている。

フロントページの続き

F ターム(参考) 4J038 DB371 DG321 FA011 FA061
FA091 FA111 FA121 FA131
FA151 FA161 FA171 FA241
FA251 FA261 FA281 GA02
GA03 GA06 GA08 GA09 GA10
GA12 GA15 JA33 JA34 JB39
JC02 JC07 JC18 JC26 KA04
NA01 NA04 NA11 NA12